



PATENT
ATTORNEY DOCKET NO. 0092/009001

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant : Sha YAOWU Art Unit: 1621
Application No.: 10/743,728 Examiner:
Filing Date: December 24, 2003
Title : BISPHOSPHONIUM SALT AND PROCESS FOR PRODUCING THE
 SAME

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENT

Sir:

Under the provisions of 35 USC 119, applicant hereby claims the benefit of the filing date of Japanese Patent Application No. 2002-380251 filed on December 27, 2002.

In support of applicant's claims for priority, filed herewith are certified copies of the Japanese priority document.

It is respectfully requested that the receipt of the certified copy attached hereto be acknowledged in this application.

If any fees are due in connection with this filing, please charge our Deposit Account No. 19-2586, referencing Attorney Docket No. 0092/009001.

Submission of Priority Document
Application No.: 10/743,728
Page 2

If there are any questions regarding this application, please telephone the undersigned at the telephone number listed below.

Respectfully submitted



Randolph A. Smith
Reg. No. 32,548

Date: April 27, 2004

SMITH PATENT OFFICE
1901 Pennsylvania Ave., N.W.
Suite 200
Washington, D.C. 20006-3433
Telephone: 202/530-5900
Facsimile: 202/530-5902
Yaowu042704

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office.

出願年月日 2002年12月27日
Date of Application:

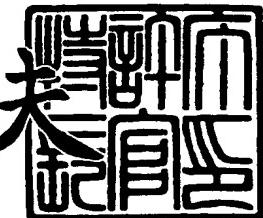
出願番号 特願2002-380251
Application Number:
[ST. 10/C] : [JP2002-380251]

出願人 日本化学工業株式会社
Applicant(s):

2004年 1月15日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 PWN2210

【提出日】 平成14年12月27日

【あて先】 特許庁長官 太田 信一郎 殿

【国際特許分類】 C08K 5/50

【発明者】

【住所又は居所】 中華人民共和国北京市海淀区精華大学薬物化学研究所内

【氏名】 沙 耀武

【特許出願人】

【識別番号】 000230593

【氏名又は名称】 日本化学工業株式会社

【代表者】 棚橋 純一

【代理人】

【識別番号】 100069017

【弁理士】

【氏名又は名称】 渡辺 徳廣

【電話番号】 03-3918-6686

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 015417

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9104625

【プルーフの要否】 要

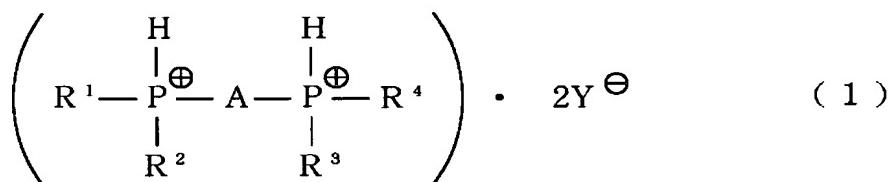
【書類名】 明細書

【発明の名称】 ビスホスホニウム塩化合物及びその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記一般式（1）

【化1】



(式中、R¹、R²、R³及びR⁴は、直鎖状又は分岐状のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基を示す。また、R¹とR²、R³とR⁴で環を形成していてもよく、R¹、R²、R³及びR⁴はそれが同一の基でも異なる基であってもよい。Aはアルキレン基、Yはアニオンを示す。)

で表されることを特徴とするビスホスホニウム塩化合物。

【請求項 2】 前記一般式（1）で表されるビスホスホニウム塩の式中のR¹とR⁴、R²とR³がそれぞれ同一の基で、R¹とR²、R³とR⁴がそれ相異なる基である請求項1記載のビスホスホニウム塩化合物。

【請求項 3】 前記一般式（1）で表されるビスホスホニウム塩の式中のYは、ハロゲン原子又は下記一般式（2）

【化2】



(式中、R⁵は1価の有機基を示す。)

で表されるスルホネートアニオンである請求項1又は2記載のビスホスホニウム塩化合物。

【請求項 4】 前記一般式（1）で表されるビスホスホニウム塩の式中のY

は、臭素原子である請求項3記載のビスホスホニウム塩化合物。

【請求項5】 下記一般式(3)

【化3】



(式中、R¹及びR²は前記と同義。)で表される第二級ホスフィンと、
下記一般式(4)

【化4】



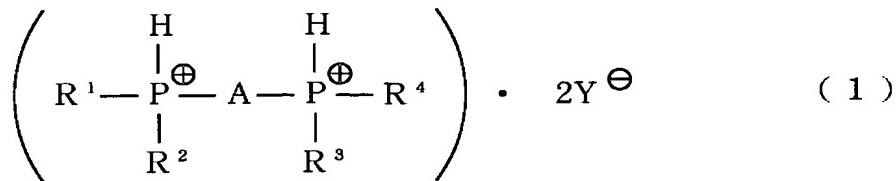
(式中、R³及びR⁴は前記と同義。)で表される第二級ホスフィンと、
下記一般式(5)

【化5】



(式中、Y及びAは前記と同義。)で表される化合物と、第2アルコール及び
第3アルコールから選ばれるアルコール溶媒中で反応させることを特徴とする下
記一般式(1)

【化6】



(式中、R¹、R²、R³、R⁴、A及びYは前記と同義。)で表されるビスホスホニウム塩化合物の製造方法。

【請求項6】 前記アルコール溶媒がtert-ブチルアルコールである請求項5記載のビスホスホニウム塩化合物の製造方法。

【請求項7】 前記一般式(3)と前記一般式(4)で表される第二級ホスフィンが同一の化合物である請求項5記載のビスホスホニウム塩化合物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、各種有機リン化合物、特に難燃剤、光学活性なビスホスフィンの中間原料として有用な新規なビスホスホニウム塩化合物及びその製造方法に関するものである。

【0002】

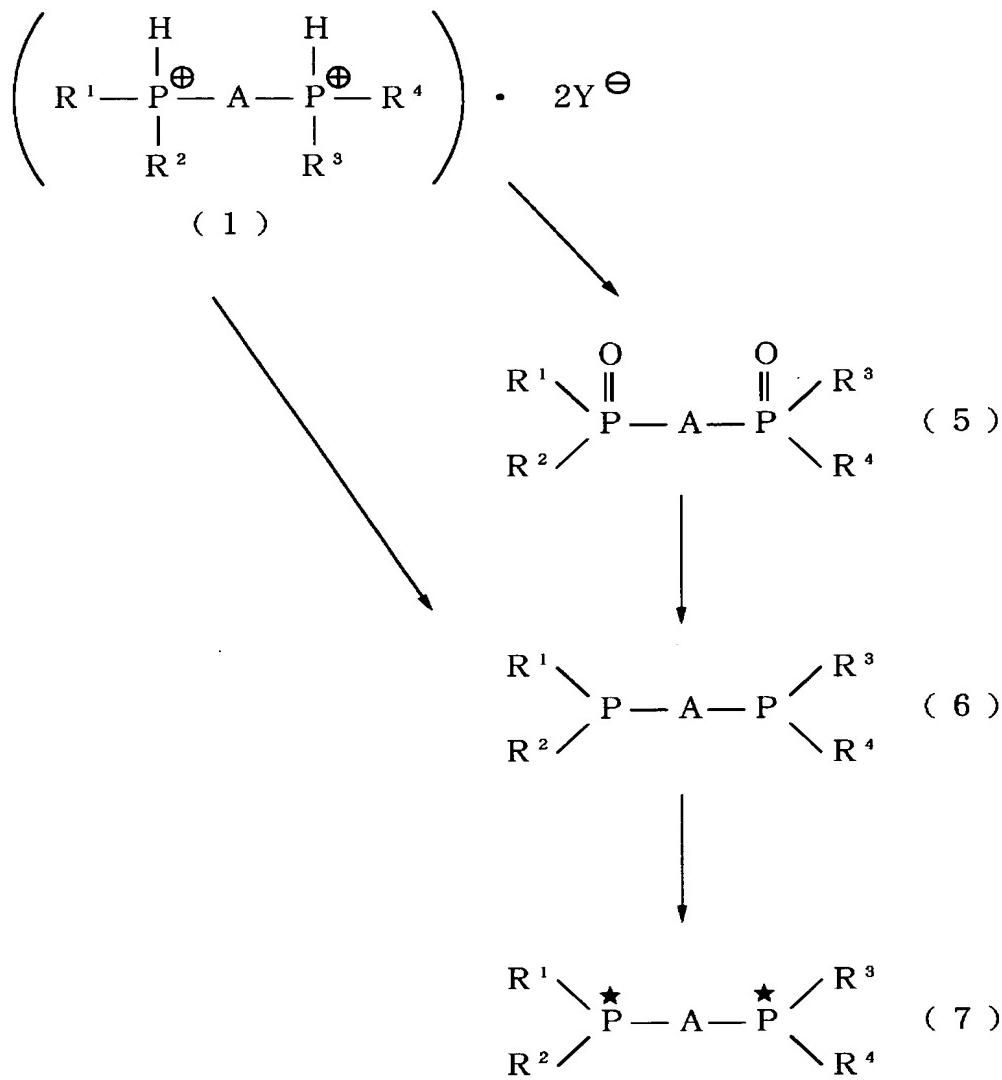
【従来の技術】

有機リン化合物は、医薬、農薬、難燃剤、不斉合成触媒として広く使用されている。本発明で提案するビスホスホニウム塩化合物は、例えば下記反応スキーム(1)に従って、リン原子を2個有する各種の有機リン化合物に誘導することができる。

【0003】

【化7】

反応スキーム (1)



(式中、★は、不斉リン原子を示す。)

【0004】

例えば、ホスフィンオキサイド（化合物（5））は、化合物自体のリン含有量が高いことから難燃剤として有用であり、リン原子上の不斉中心を持つ有機リン化合物（化合物（7））、例えば、1, 2-ビス（ホスフィノ）エタンを骨格と

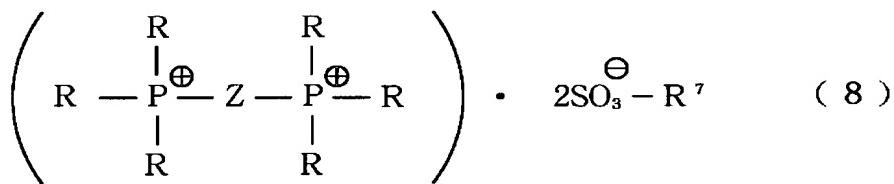
するビスホスフィン配位子は、不斉選択性および触媒活性に優れた不斉水素化反応の触媒となることが知られている。

【0005】

また、ビスホスホニウム塩化合物を帶電防止剤として利用する例として、特許文献1に下記一般式(8)で表されるビスホスホニウムビススルホネートが開示されている。

【0006】

【化8】



【0007】

そして、式中のRは同一の基からなる、炭素原子数1～18のアルキル基、アリール基又はアラルキル基、Zは炭素原子数1～6のアルキレン基、R⁷は炭素数1～40のアルキル基からなる化合物が、帶電防止剤として有効であることが開示されている。

しかしながら、上記のビスホスホニウムビススルホネートは、本発明の前記一般式(1)で表されるホスホニウム塩化合物とは異なる化合物である。

【0008】

【特許文献1】

特開平7-70361号公報（第1頁、第5頁）

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、各種の有機リン化合物の製造原料として有用な新規な化合物の前記一般式(1)で表されるビスホスホニウム塩化合物及びその製造方法を提供することにある。

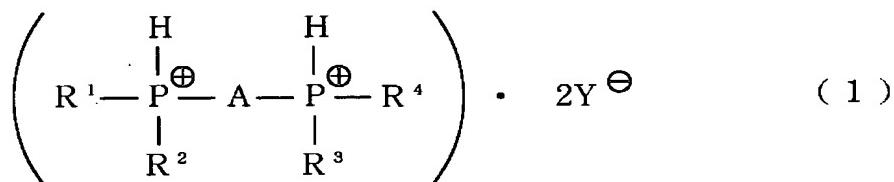
【0010】

【課題を解決するための手段】

本発明が提供しようとする第1の発明は、下記一般式（1）

【0011】

【化9】



【0012】

(式中、R¹、R²、R³及びR⁴は、直鎖状又は分岐状のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基を示す。また、R¹とR²、R³とR⁴で環を形成していてもよく、R¹、R²、R³及びR⁴はそれが同一の基でも異なる基であってもよい。Yはアニオンを示す。)

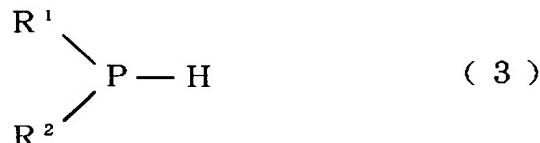
で表されることを特徴とするビスホスホニウム塩化合物である。

【0013】

また、本発明が提供しようとする第2の発明は、下記一般式（3）

【0014】

【化10】



(式中、R¹及びR²は前記と同義。) で表される第二級ホスフィンと、下記一般式（4）

【0015】

【化11】



(式中、R³及びR⁴は前記と同義。)で表される第二級ホスフィンと、下記一般式(5)

【0016】

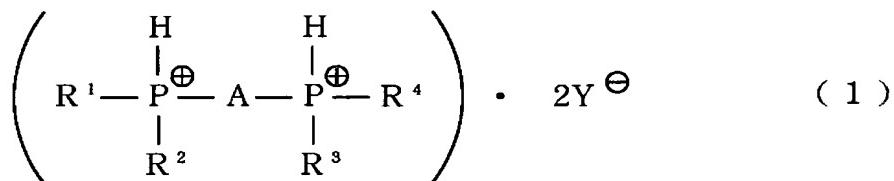
【化12】



(式中、Y及びAは前記と同義。)で表される化合物とを、第2アルコール及び第3アルコールから選ばれるアルコール溶媒中で反応させることを特徴とする下記一般式(1)

【0017】

【化13】



(式中、R¹、R²、R³、R⁴、A及びYは前記と同義。)で表されるビスホスホニウム塩化合物の製造方法である。

【0018】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明のビスホスホニウム塩化合物は前記一般式(1)で表されるものである

。前記一般式（1）の式中のR¹、R²、R³及びR⁴は、直鎖状又は分岐状のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基を示す。

【0019】

アルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、n-プロピル基、n-ブチル基、i s o-ブチル基、t e r t -ブチル基、s e c -ブチル基、n-ヘキシル基、i s o-ヘキシル基、n-ヘプチル基、n-オクチル基、i s o-オクチル基、n-ドデシル基、i s o-ドデシル基、n-オクタデシル基、i s o-オクタデシル基、等の炭素数1～20のアルキル基が挙げられる。

【0020】

シクロアルキル基としては、例えばシクロペンチル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。

アリール基としては、例えばフェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基等が挙げられる。

アラルキル基としては、例えばベンジル基、フェネチル基等が挙げられる。

【0021】

なお、これらのアルキル基、アリール基、アラルキル基はトリメチルシリル基などの反応に影響を及ぼさない置換基を有していてもよく、これらのアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基はO、S、N原子等のヘテロ原子を含有していてもよい。また、R¹とR²、R³とR⁴で環を形成していてもよい。また、R¹、R²、R³及びR⁴はそれが同一の基でも異なる基であってもよいが、本発明のビスホスホニウム塩化合物において、特にR¹とR⁴、R²とR³がそれ同一の基で、R¹とR²、R³とR⁴がそれ相異なる基を有しているものが光学活性なビスホスフィンの製造原料として用いることができるから好ましい。

【0022】

前記一般式（1）の式中のAはアルキレン基を示し、具体的にはメチレン基、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、ペントメチレン基、エチルエチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ヘキシレン基、オクタデシレン基、ノニレン基、デシレン基、ドデシレン基等の炭素数1～18のものが好ましく、特に

炭素数1～4のものが好ましい。

【0023】

また、前記一般式（1）の式中のYはアニオンを示し、無機系のアニオンであっても、有機系のアニオンであってもよいが、本発明において、塩素、臭素、ヨウ素等のハロゲン原子及び下記一般式（2）

【0024】

【化14】



で表されるスルホネートアニオンが好ましく、特に好ましくは臭素原子である。

【0025】

前記一般式（2）の式中のR⁵は1価の有機基であり、具体的には置換又は非置換のフルオロアルキル基、置換又は非置換のアリール基或いは置換又は非置換の複素環残基を示す。アリール基としては、具体的にはフェニル基、p-メチルフェニル基、p-メトキシフェニル基、p-ニトロフェニル基、p-クロロフェニル基、ペンタクロロフェニル基、p-フルオロメチルフェニル基等が挙げられる。また、置換又は非置換の複素環残基としては、2-ピリジル基、2-ベンゾチアゾリル基、1, 3, 4-チアジアゾール-5-イル基、2-メチル-1, 3, 4-チアジアゾール-5-イル基、1, 2, 3, 4-テトラゾール-5-イル基、1-メチル-1, 2, 3, 4-テトラゾール-5-イル基、1-フェニル-1, 2, 3, 4-テトラゾール-5-イル基等が挙げられる。

【0026】

本発明の前記一般式（1）で表されるビスホスホニウム塩化合物の好ましい具体的な化合物としては、例えば

メチレンビス（エチルメチルホスホニウム）ジブロミド、

メチレンビス（イソプロピルメチルホスホニウム）ジブロミド、

メチレンビス（n-プロピルメチルホスホニウム）ジブロミド、

メチレンビス（イソブチルメチルホスホニウム）ジブロミド、

メチレンビス (n-ブチルメチルホスホニウム) ジブロミド、
メチレンビス (t e r t-ブチルメチルホスホニウム) ジブロミド、
メチレンビス (s e c-ブチルメチルホスホニウム) ジブロミド、
メチレンビス (イソヘプチルメチルホスホニウム) ジブロミド、
メチレンビス (n-ヘプチルメチルホスホニウム) ジブロミド、
メチレンビス (イソヘキシルメチルホスホニウム) ジブロミド、
メチレンビス (n-ヘキシルメチルホスホニウム) ジブロミド、
メチレンビス (シクロペンチルメチルホスホニウム) ジブロミド、
メチレンビス (シクロヘキシルメチルホスホニウム) ジブロミド、
メチレンビス (ベンジルメチルホスホニウム) ジブロミド、
メチレンビス (イソプロピルエチルホスホニウム) ジブロミド、
メチレンビス (n-プロピルエチルホスホニウム) ジブロミド、
メチレンビス (イソブチルエチルホスホニウム) ジブロミド、
メチレンビス (n-ブチルエチルホスホニウム) ジブロミド、
メチレンビス (t e r t-ブチルエチルホスホニウム) ジブロミド
メチレンビス (s e c-ブチルエチルホスホニウム) ジブロミド、
メチレンビス (イソヘプチルエチルホスホニウム) ジブロミド、
メチレンビス (n-ヘプチルエチルホスホニウム) ジブロミド、
メチレンビス (イソヘキシルエチルホスホニウム) ジブロミド、
メチレンビス (n-ヘキシルエチルホスホニウム) ジブロミド、
メチレンビス (シクロペンチルエチルホスホニウム) ジブロミド、
メチレンビス (シクロヘキシルエチルホスホニウム) ジブロミド、
メチレンビス (ベンジルエチルホスホニウム) ジブロミド、
メチレンビス (イソプロピル-n-プロピルホスホニウム) ジブロミド、
メチレンビス (イソブチル-n-プロピルホスホニウム) ジブロミド、
メチレンビス (n-ブチル-n-プロピルホスホニウム) ジブロミド、
メチレンビス (t e r t-ブチル-n-プロピルホスホニウム) ジブロミド、
メチレンビス (s e c-ブチル-n-プロピルホスホニウム) ジブロミド、
メチレンビス (イソヘプチル-n-プロピルホスホニウム) ジブロミド、

メチレンビス (n-ヘプチル-n-プロピルホスホニウム) ジブロミド、
 メチレンビス (イソヘキシル-n-プロピルホスホニウム) ジブロミド、
 メチレンビス (n-ヘキシル-n-プロピルホスホニウム) ジブロミド、
 メチレンビス (シクロペンチル-n-プロピルホスホニウム) ジブロミド、
 メチレンビス (シクロヘキシル-n-プロピルホスホニウム) ジブロミド、
 メチレンビス (ベンジル-n-プロピルホスホニウム) ジブロミド、
 メチレンビス (イソブチルイソプロピルホスホニウム) ジブロミド、
 メチレンビス (n-ブチルイソプロピルホスホニウム) ジブロミド、
 メチレンビス (tert-ブチルイソプロピルホスホニウム) ジブロミド、
 メチレンビス (sec-ブチルイソプロピルホスホニウム) ジブロミド、
 メチレンビス (イソヘプチルイソプロピルホスホニウム) ジブロミド、
 メチレンビス (n-ヘプチルイソプロピルホスホニウム) ジブロミド、
 メチレンビス (イソヘキシルイソプロピルホスホニウム) ジブロミド、
 メチレンビス (n-ヘキシルイソプロピルホスホニウム) ジブロミド、
 メチレンビス (シクロペンチルイソプロピルホスホニウム) ジブロミド、
 メチレンビス (シクロヘキシルイソプロピルホスホニウム) ジブロミド、
 メチレンビス (ベンジルイソプロピルホスホニウム) ジブロミド、
 メチレンビス (イソブチル-tert-ブチルホスホニウム) ジブロミド、
 メチレンビス (n-ブチル-tert-ブチルホスホニウム) ジブロミド、
 メチレンビス (sec-ブチル-tert-ブチルホスホニウム) ジブロミド、
 メチレンビス (ベンジル-tert-ブチルホスホニウム) ジブロミド、
 メチレンビス (n-テトラデシル-tert-ブチルホスホニウム) ジブロミド

【0027】

エチレン1, 2-ビス (エチルメチルホスホニウム) ジブロミド、
 エチレン1, 2-ビス (イソプロピルメチルホスホニウム) ジブロミド、
 エチレン1, 2-ビス (n-プロピルメチルホスホニウム) ジブロミド、
 エチレン1, 2-ビス (イソブチルメチルホスホニウム) ジブロミド、
 エチレン1, 2-ビス (n-ブチルメチルホスホニウム) ジブロミド、
 エチレン1, 2-ビス (tert-ブチルメチルホスホニウム) ジブロミド、

エチレン1, 2-ビス (sec-ブチルメチルホスホニウム) ジブロミド、
エチレン1, 2-ビス (イソヘプチルメチルホスホニウム) ジブロミド、
エチレン1, 2-ビス (n-ヘプチルメチルホスホニウム) ジブロミド、
エチレン1, 2-ビス (イソヘキシルメチルホスホニウム) ジブロミド、
エチレン1, 2-ビス (n-ヘキシルメチルホスホニウム) ジブロミド、
エチレン1, 2-ビス (シクロペンチルメチルホスホニウム) ジブロミド、
エチレン1, 2-ビス (シクロヘキシルメチルホスホニウム) ジブロミド、
エチレン1, 2-ビス (ベンジルメチルホスホニウム) ジブロミド、
エチレン1, 2-ビス (イソプロピルエチルホスホニウム) ジブロミド、
エチレン1, 2-ビス (n-プロピルエチルホスホニウム) ジブロミド、
エチレン1, 2-ビス (イソブチルエチルホスホニウム) ジブロミド、
エチレン1, 2-ビス (n-ブチルエチルホスホニウム) ジブロミド、
エチレン1, 2-ビス (tert-ブチルエチルホスホニウム) ジブロミド
エチレン1, 2-ビス (sec-ブチルエチルホスホニウム) ジブロミド、
エチレン1, 2-ビス (イソヘプチルエチルホスホニウム) ジブロミド、
エチレン1, 2-ビス (n-ヘプチルエチルホスホニウム) ジブロミド、
エチレン1, 2-ビス (イソヘキシルエチルホスホニウム) ジブロミド、
エチレン1, 2-ビス (n-ヘキシルエチルホスホニウム) ジブロミド、
エチレン1, 2-ビス (シクロペンチルエチルホスホニウム) ジブロミド、
エチレン1, 2-ビス (シクロヘキシルエチルホスホニウム) ジブロミド、
エチレン1, 2-ビス (ベンジルエチルホスホニウム) ジブロミド、
エチレン1, 2-ビス (イソプロピル-n-プロピルホスホニウム) ジブロミド
、
エチレン1, 2-ビス (イソブチル-n-プロピルホスホニウム) ジブロミド、
エチレン1, 2-ビス (n-ブチル-n-プロピルホスホニウム) ジブロミド、
エチレン1, 2-ビス (tert-ブチル-n-プロピルホスホニウム) ジブロ
ミド、
エチレン1, 2-ビス (sec-ブチル-n-プロピルホスホニウム) ジブロミ
ド、

エチレン1, 2-ビス(イソヘプチル-n-プロピルホスホニウム)ジブロミド、
エチレン1, 2-ビス(n-ヘプチル-n-プロピルホスホニウム)ジブロミド、
エチレン1, 2-ビス(イソヘキシル-n-プロピルホスホニウム)ジブロミド、
エチレン1, 2-ビス(n-ヘキシル-n-プロピルホスホニウム)ジブロミド、
エチレン1, 2-ビス(シクロペンチル-n-プロピルホスホニウム)ジブロミド、
エチレン1, 2-ビス(シクロヘキシル-n-プロピルホスホニウム)ジブロミド、
エチレン1, 2-ビス(ベンジル-n-プロピルホスホニウム)ジブロミド、
エチレン1, 2-ビス(イソブチルイソプロピルホスホニウム)ジブロミド、
エチレン1, 2-ビス(n-ブチルイソプロピルホスホニウム)ジブロミド、
エチレン1, 2-ビス(t e r t-ブチルイソプロピルホスホニウム)ジブロミド、
エチレン1, 2-ビス(s e c-ブチルイソプロピルホスホニウム)ジブロミド、
エチレン1, 2-ビス(イソヘプチルイソプロピルホスホニウム)ジブロミド、
エチレン1, 2-ビス(n-ヘプチルイソプロピルホスホニウム)ジブロミド、
エチレン1, 2-ビス(イソヘキシルイソプロピルホスホニウム)ジブロミド、
エチレン1, 2-ビス(n-ヘキシルイソプロピルホスホニウム)ジブロミド、
エチレン1, 2-ビス(シクロペンチルイソプロピルホスホニウム)ジブロミド、
エチレン1, 2-ビス(シクロヘキシルイソプロピルホスホニウム)ジブロミド、
エチレン1, 2-ビス(ベンジルイソプロピルホスホニウム)ジブロミド、
エチレン1, 2-ビス(イソブチル-t e r t-ブチルホスホニウム)ジブロミド

ド、

エチレン1, 2-ビス（n-ブチル-tert-ブチルホスホニウム）ジブロミド、

エチレン1, 2-ビス（sec-ブチル-tert-ブチルホスホニウム）ジブロミド、

エチレン1, 2-ビス（ベンジル-tert-ブチルホスホニウム）ジブロミド、

エチレン1, 2-ビス（n-テトラデシル-tert-ブチルホスホニウム）ジブロミド、

エチレン1, 2-ビス（tert-ブチルメチルホスホニウム）ビス（トリフルオロメタンスルホネート）、

エチレン1, 2-ビス（tert-ブチルメチルホスホニウム）ビス（トリフルオロメタンスルホネート）、

エチレン1, 2-ビス（メチル（1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル）ホスホニウム）ジブロミド、

エチレンビス（9-ホスホニアビシクロ[3, 3, 1]ノナン）ジブロミド、

プロピレン1, 3-ビス（tert-ブチルメチルホスホニウム）ジブロミド、

ブチレン1, 4-ビス（tert-ブチルメチルホスホニウム）ジブロミド、

等を例示することができる。

【0028】

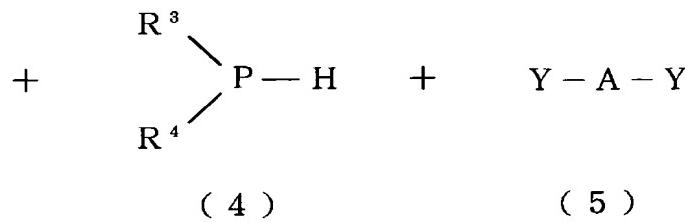
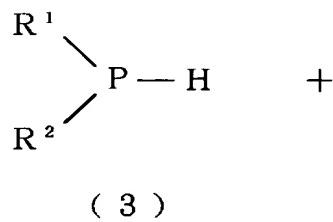
次いで、本発明の前記一般式（1）で表されるビスホスホニウム塩化合物の製造方法について説明する。

本発明の前記一般式（1）で表されるビスホスホニウム塩化合物の製造方法は、下記反応式（2）

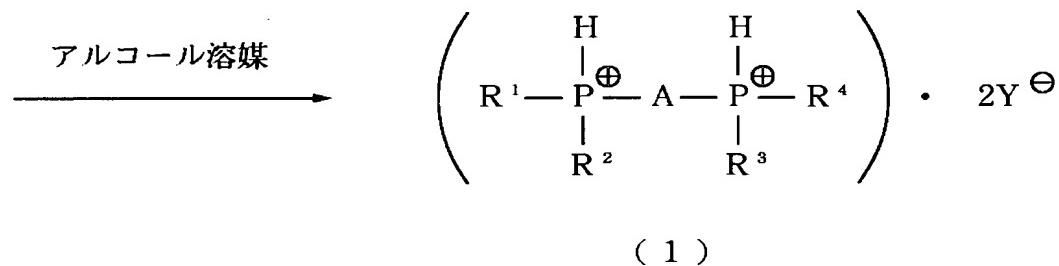
【0029】

【化15】

反応式（2）



(5)



【0030】

に従って、前記一般式（3）及び前記一般式（4）で表される第二級ホスフィンと、前記一般式（5）で表される化合物とを、第2アルコール及び第3アルコールから選ばれるアルコール溶媒中で反応させることを特徴とするものである。

【0031】

原料の前記一般式（3）及び前記一般式（4）で表される第二級ホスフィンの式中のR¹～R⁴は、前記一般式（1）で表されるホスホニウム塩化合物の式中のR¹～R⁴に相当する基であり、直鎖状又は分岐状のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基を示す。

【0032】

アルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、n-プロピル基、n-ブチル基、iso-ブチル基、tert-ブチル基、sec-ブチル基、n-ヘキシル基、iso-ヘキシル基、n-ヘプチル基、n-オクチル基、iso-オクチル基、n-ドデシル基、iso-ドデシル基、n-オクタデシル基、iso-オ

クタデシル基、等の炭素数1～20のアルキル基が挙げられる。

【0033】

シクロアルキル基としては、例えばシクロペンチル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。

アリール基としては、例えばフェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基等が挙げられる。

アラルキル基としては、ベンジル基、フェネチル基等が挙げられる。

【0034】

なお、これらのアルキル基、アリール基、アラルキル基はトリメチルシリル基などの反応に影響を及ぼさない置換基を有していてもよく、これらのアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基はO、S、N原子等のヘテロ原子を含有していてもよい。また、R¹とR²、R³とR⁴で環を形成していてもよく、R¹とR²、R³とR⁴はそれぞれが同一の基でも異なる基であってもよい。

【0035】

本発明の前記一般式（1）で表されるビスホスホニウム塩化合物の製造方法において、原料の前記一般式（3）及び前記一般式（4）で表される第二級ホスフインは、相異なる化合物同士あってもよく、同一の化合物同士あってもよいが、反応条件の管理が容易である点で前記一般式（3）及び前記一般式（4）で表される第二級ホスフインは同じ化合物を用いることが望ましく、特にR¹とR⁴、R²とR³がそれぞれ同一の基で、R¹とR²、R³とR⁴がそれぞれ相異なる基を有している前記一般式（3）及び前記一般式（4）で表される第2級ホスフインを適宜用いることが、得られるビスホスホニウム塩化合物を光学活性なビスホスフインの製造原料として用いることができることから特に好ましい。

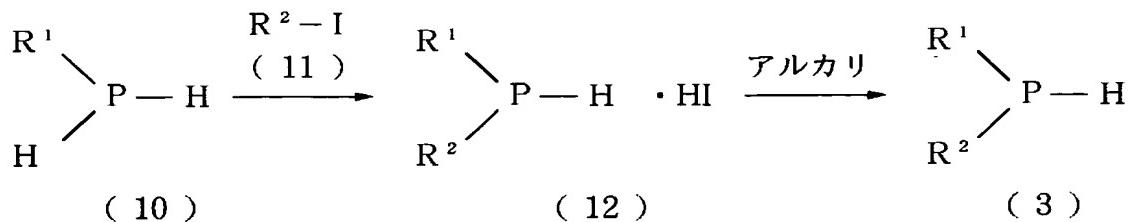
【0036】

原料の前記一般式（3）及び前記一般式（4）で表される第2級ホスフインは、例えば、R¹～R⁴がアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基で、R¹とR²又はR³とR⁴とが環を形成する以外のものは下記反応式（3）

【0037】

【化 1 6】

反應式 (3)



[0038]

に従って第1ホスフィン（化合物（10））とヨウ化化合物（化合物（11））とを温度40～100℃で無溶媒下或いはトルエン等の溶媒中で反応させた後、アルカリで処理することにより容易に製造することができる（文献名：J. Org. Chem., 1966, 31, p 3817-3820参照）。

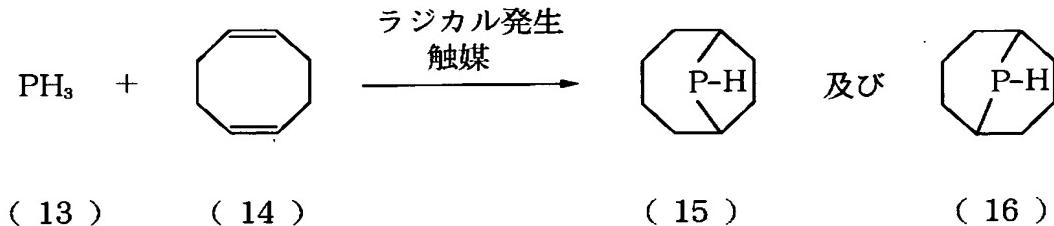
[0039]

また、R¹とR²又はR³とR⁴が環を形成する第2級ホスフィンは、例えば下記反応式(4)

[0 0 4 0]

【化 1 7】

反応式 (4)



【0 0 4 1】

で表される反応により、ホスフィン（化合物（13））と、1, 5-シクロオクタジエン（化合物（14））とをラジカル発生触媒の存在下に反応させて、9-

ホスファビシクロ[4,2,1]ノナン（化合物（15））と9-ホスファビシクロ[3,3,1]ノナン（化合物（16））を得た後（特開昭55-122790号公報参照）、所望により9,9-ビス（ヒドロキシメチル）-9-ホスホニアビシクロ[4,2,1]ノナンと9,9-ビス（ヒドロキシメチル）-9-ホスホニアビシクロ[3,3,1]ノナンへと導いた後にアルカリを作用させヒドロキシメチル基が外れる速度差を利用して9-ヒドロキシメチル-9-ホスファビシクロ[3,3,1]ノナンを単離し、これに亜硫酸水素ナトリウムを作用させることで9-ホスファビシクロ[3,3,1]ノナン（化合物（16））のみを単離して用いてもよい。

【0042】

また、もう一つの原料の前記一般式（5）で表される化合物の式中のY及びAは前記一般式（1）で表されるホスホニウム塩化合物の式中のY及びAに相当するものであり、Aはアルキレン基を示し、具体的にはメチレン基、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、エチルエチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ヘキシレン基、オクタデシレン基、ノニレン基、デシレン基、ドデシレン基等の炭素数1～18のものが好ましく、特に炭素数1～4のものが特に好ましい。

【0043】

Yは前記一般式（3）及び前記一般式（4）の第二級ホスフィンと、前記一般式（5）の化合物との反応により、前記一般式（1）で表されるビスホスホニウム塩化合物の式中のアニオンとして導入されるものである。従って、Yはこのような特性を有するものであれば特に制限されるものではないが、本発明において、塩素、臭素、ヨウ素等のハロゲン原子及び前記一般式（2）で表されるスルホネートが好ましく、特に好ましくは臭素原子である。前記一般式（2）の式中のR⁵は1価の有機基であり、具体的には、置換又は非置換のフルオロアルキル基、置換又は非置換のアリール基或いは置換又は非置換の複素環残基を示し、アリール基としては、具体的にはフェニル基、p-メチルフェニル基、p-メトキシフェニル基、p-ニトロフェニル基、p-クロロフェニル基、ペンタクロロフェニル基、p-フルオロメチルフェニル基等が挙げられる。また、置換又は非置換

の複素環残基としては、2-ピリジル基、2-ベンゾチアゾリル基、1, 3, 4-チアジアゾール-5-イル基、2-メチル-1, 3, 4-チアジアゾール-5-イル基、1, 2, 3, 4-テトラゾール-5-イル基、1-メチル-1, 2, 3, 4-テトラゾール-5-イル基、1-フェニル-1, 2, 3, 4-テトラゾール-5-イル基等が挙げられる。

【0044】

原料の前記一般式（5）で表される化合物の添加量は、前記一般式（3）及び前記一般式（4）の第二級ホスフィンの合計に対するモル比で0.02～1.0、好ましくは0.4～0.6とすることが目的化合物の収率を高くし、ホスフィンの無駄を減らすことから好ましい。

【0045】

本発明の前記一般式（1）で表されるビスホスホニウム塩化合物の製造方法は、前記原料の前記一般式（3）及び前記一般式（4）で表される第二級ホスフィンと前記一般式（5）で表される化合物との反応を、第2アルコール及び第3アルコールから選ばれるアルコール溶媒中で行うことに大きな特徴がある。用いることができる第2アルコール及び第3アルコールとしては工業的に入手できるものであれば特に制限されるものではない。

【0046】

用いることができる第2アルコール又は第3アルコールとしては、具体的には、イソプロパノール、2-ブタノール、2-ペンタノール、3-ペンタノール、2-ヘキサノール、3-ヘキサノール、tert-ブチルアルコール、tert-ペンチルアルコール、1-メチルシクロヘキサノール、シクロヘキサノール等の炭素数3～12のアルキル基を有するものが好ましい。また、アルキル基は酸素原子のヘテロ原子を含有していてもよい。本発明において、これらの第2アルコール又は第3アルコールは特に炭素数3～6のアルキル基ものが好ましく、特にtert-ブチルアルコールが目的物を高収率で得ることができることから特に好ましい。これらの第2アルコール又は第3アルコールは1種又は2種以上で用いることができる。

【0047】

かかるアルコールの添加量は前記一般式（3）及び前記一般式（4）の第二級ホスフィンの合計に対するモル比で0.1～2.0、好ましくは0.5～2.0とすることが円滑な搅拌を続け、また過剰な溶媒を用いないことから好ましい。

【0048】

反応条件は、反応温度が20～200℃、好ましくは60℃以上である。この理由は反応温度が20℃未満では反応時間がかかりすぎる、もしくは反応が進行しないことから好ましくない。

反応時間は1時間以上、好ましくは6～24時間である。

【0049】

反応終了後、常法により生成物を回収し、所望により洗浄、再結晶、カラムクロマトグラフィー等の精製を行って目的とする前記一般式（1）で表されるビスホスホニウム塩化合物を得る。

【0050】

また、本発明のビスホスホニウム塩化合物は、一般式（1）で表されるビスホスホニウム塩化合物の式中のYがハロゲン原子のものを合成し、次いで所望の無機酸、有機酸又はそれらのアルカリ金属塩を溶媒中で反応させることにより、式中のYを他の無機酸又は有機酸のアニオンに誘導することができる（特開平10-147590号公報、特開平10-114782号公報参照）。

【0051】

本発明に係るビスホスホニウム塩化合物は、通常は結晶として得られこの結晶は温和な条件下での長期安定性に優れたものであり、各種の有機リン化合物の製造原料として有用である。

【0052】

また、例えば、前記一般式（1）で表されるビスホスホニウム塩化合物の式中R¹とR²が異なる基を有し、更に、R³とR⁴が異なる基を有する化合物は、特にリン原子上に不斉中心を有する光学活性なビスホスフィンタイプの配位子の製造原料として有用であり、また、これらのR¹～R⁴の基が同じタイプの化合物であってもリン含有量が高いものは難燃剤の製造原料として有用である。

【0053】

【実施例】

以下、本発明を実施例により詳細に説明するが本発明はこれらに限定されるものではない。

【0054】

製造例1

<tert-ブチルメチルホスフィンの合成>

tert-ブチルホスフィン450g(6mol)のトルエン2500ml溶液にヨウ化メチル780g(5.5mol)を1時間かけて滴下した。これを75℃で20時間熟成を行った。ここで生じた白色固体をろ過後、ヘキサン洗浄、乾燥を行ないtert-ブチルメチルホスホニウムヨーダイド948gを得た。

【0055】

次いで水分を充分に除去し窒素ガスで置換した100ml二口フラスコにtert-ブチルメチルホスホニウムヨーダイド14.0g(60mmol)、塩化ナトリウム2.0g(34.2mmol)を加え、氷浴で0℃に冷却した。ここに脱気した40%NaOH水溶液8.4ml(120mmol)を滴下した。一時間攪拌し反応を行なった後静置すると溶液が二層に分離した。この上層を集めて無色透明液体のtert-ブチルメチルホスフィン5.6gを得た(収率90%)。これをボラン-THFと反応させることによってtert-ブチルメチルホスフィンボランへと導き、分析を行なった。

【0056】

(同定データ)

¹H NMR(300.4MHz, CDCl₃) δ=0.51(q, J=9.7.6Hz, 3H), 1.22(d, J=14.9Hz, 9H), 1.32(d d, J=10.8Hz, J=6.1Hz, 3H), 4.41(d q, J=355Hz, J=6.1Hz, 1H)

³¹P NMR(121.5MHz, CDCl₃) δ=12.3(d, J=355Hz)

【0057】

製造例2

<9-ホスファビシクロ[3, 3, 1]ノナンの合成>

反応容器に1, 5-シクロオクタジエン184.3g (16.69mol) とトルエン375.0mlを仕込み、十分に窒素置換した。続いてホスフィン73.1g (21.50mol) を仕込み、60℃に昇温した。ラジカル開始剤として、2, 2-アズビス-(2, 4-ジメチルバレロニトリル) 58.8g (0.237mol) を3時間かけて圧入し、60℃にて一晩熟成し、9-ホスファビシクロ[4, 2, 1]ノナンと9-ホスファビシクロ[3, 3, 1]ノナンの混合物のトルエン溶液を得た。

【0058】

次いで、9-ホスファビシクロ[4, 2, 1]ノナンと9-ホスファビシクロ[3, 3, 1]ノナンのトルエン溶液(含量32.2%、[3, 3, 1] : [4, 2, 1] = 6 : 4) 136.8g (306mmol) に35%ホルマリン61.8g (72.0mmol) と20%塩酸66.4g (36.4mmol) を加え1時間室温で反応させた。この水層を分液、濃縮、乾燥して9, 9-ビス(ヒドロキシメチル)-9-ホスホニアビシクロ[4, 2, 1]ノナンと9, 9-ビス(ヒドロキシメチル)-9-ホスホニアビシクロ[3, 3, 1]ノナンをほぼ定量的に得た。これを水120ml溶解し、4%水酸化ナトリウム水溶液120g (120mmol) を加え溶液のpHを8.5以上として30分熟成後、分液した。この水層にトルエン120ml、50%水酸化ナトリウム水溶液22.5g (28.2mmol) を加え溶液のpHを12以上として亜硫酸水素ナトリウム60g (58.0mmol) を加え30分熟成し、純度98%の9-ホスファビシクロ[3, 3, 1]ノナンのトルエン溶液を得た。

【0059】

(同定データ)

^{31}P NMR (121.5MHz, CDCl₃) $\delta = -53.27$ (dt, J = 65.6Hz, J = 27.9 Hz)

【0060】

実施例1

<エチレンビス(tert-ブチルメチルホスホニウム)ジプロミドの合成>

水分を充分に除去し窒素ガスで置換した50ml二口フラスコに水冷管を接続し、脱気したtert-ブチルアルコール0.50g(6.7mmol)、tert-ブチルメチルホスフィン0.60g(5.8mmol)、1,2-ジブロモエタン0.60g(3.2mmol)を加えた。フラスコを油浴に浸して攪拌下に昇温し、110℃の油浴温度で24時間反応を行なった。生じた白色固体をろ過し、ヘキサン5mlで洗浄した。その後減圧下乾燥し、白色固体のエチレンビス(tert-ブチルメチルホスホニウム)ジブロミド0.84gを得た(収率73%)。

【0061】

(同定データ)

¹H NMR (300.4MHz, CD₃OD) δ = 1.46(d, J=18.3Hz, 18H), 2.11(d, J=14.1Hz, 6H), 2.72-3.19(m, 4H)

³¹P NMR (121.5MHz, CD₃OD) δ = 33.7(brm)
IR (KBr) 3435, 3363, 2966, 2893, 2363, 2083, 1613, 1475, 1418, 1377, 1317
Mass (FAB, POS) m/z 235. (M⁺-HB₂)

【0062】

実施例2

〈プロピレン1,3-ビス(tert-ブチルメチルホスホニウム)ジブロミドの合成〉

水分を充分に除去し窒素ガスで置換した50ml二口フラスコに水冷管を接続し、脱気したtert-ブチルアルコール1.5g(20mmol)、tert-ブチルメチルホスフィン1.04g(10mmol)、1,3-ジブロモプロパン1.11g(5.5mmol)を加えた。フラスコを油浴に浸して攪拌下に昇温し、90℃の油浴温度で24時間反応を行なった。生じた白色固体をろ過し、ヘキサン5mlで洗浄した。その後減圧下乾燥し、白色粘状固体のプロピレン1,3-ビス(tert-ブチルメチルホスホニウム)ジブロミド1.77gを得た(収率86%)。

(同定データ)

^1H NMR (300.4 MHz, CD₃OD) $\delta = 1.29 - 1.45$ (m, 2 H), 1.43 (d, J = 18.0 Hz, 18 H), 2.03 (d, J = 14.5 Hz, 6 H), 2.56 - 2.80 (m, 4 H)

^{31}P NMR (121.5 MHz, CD₃OD) $\delta = 29.8$ (br m)
IR (KBr) 3433, 3376, 2960, 2892, 2369, 2092, 1625, 1470, 1406, 1376, 1319

Mass (FAB, POS) m/z 249. ($\text{M}^+ - \text{HB}_2$)

【0063】

実施例3

〈エチレンビス(9-ホスホニアビシクロ[3,3,1]ノナン)ジブロミドの合成〉

水分を充分に除去し窒素ガスで置換した25ml二口フラスコに水冷管を接続し、脱気したtert-ブチルアルコール2.40g (32mmol)、9-ホスファビシクロ[3,3,1]ノナン1.19g (8.4mmol)、1,2-ジブロモエタン0.96g (5.1mmol)を加えた。フラスコを油浴に浸して攪拌下に昇温し、100℃の油浴温度で18時間反応を行なった。生じた白色固体をろ過し、ヘキサン5mlで洗浄した。その後減圧下乾燥し、白色固体のエチレンビス(9-ホスホニアビシクロ[3,3,1]ノナン)ジブロミド1.44gを得た(收率72%)。

【0064】

(同定データ)

^1H NMR (300.4 MHz, D₂O) $\delta = 1.58 - 1.75$ (m, 4 H), 1.83 - 2.40 (m, 20 H), 2.54 - 2.74 (m, 4 H), 3.04 (t, J = 6.9 Hz, 2 H), 3.68 (t, J = 6.9 Hz, 2 H)

^{31}P NMR (121.5 MHz, D₂O) $\delta = 21.3$ (br m)
IR (KBr) 3420, 3363, 2914, 2859, 2363, 2086, 1628, 1482, 1453, 1408, 1349

Mass (FAB, POS) m/z 311. ($M^+ - HBr_2$)

【0065】

実施例4

〈エチレンビス(tert-ブチルメチルホスホニウム)ジブロミドの合成〉
水分を充分に除去し窒素ガスで置換した50ml二口フラスコに水冷管を接続
し、脱気した2-プロパノール1.0g (7.0mmol)、tert-ブチル
メチルホスフィン0.60g (5.8mmol)、1,2-ジブロモエタン0.
60g (3.2mmol) を加えた。フラスコを油浴に浸して攪拌下に昇温し、
110°Cの油浴温度で24時間反応を行なった。生じた白色固体をろ過し、ヘキ
サン5mlで洗浄した。その後減圧下乾燥し、白色固体のエチレンビス(tert-
ブチルメチルホスホニウム)ジブロミド0.75gを得た(収率65%)。

【0066】

(同定データ)

1H NMR (300.4MHz, CD₃OD) δ = 1.46 (d, J = 1
8.3Hz, 18H), 2.11 (d, J = 14.1Hz, 6H), 2.72 –
3.19 (m, 4H)

^{31}P NMR (121.5MHz, CD₃OD) δ = 33.7 (brm)
IR (KBr) 3435, 3363, 2966, 2893, 2363, 20
83, 1613, 1475, 1418, 1377, 1317

Mass (FAB, POS) m/z 235. ($M^+ - HBr_2$)

【0067】

比較例1

水分を充分に除去し窒素ガスで置換した50ml二口フラスコに水冷管を接続
し、脱気したトルエン1.0g (10.8mmol)、tert-ブチルメチル
ホスフィン0.60g (5.8mmol)、1,2-ジブロモエタン0.60g
(3.2mmol) を加えた。フラスコを油浴に浸して攪拌下に昇温し、120
°Cの油浴温度で12時間反応を行なった。その結果、わずかに固体が生じていた
が目的物ではなかった。また、溶液にボランーTHFを反応させ分析したが、原
料のボラン化体以外は見られなかった。

【0068】**【発明の効果】**

上記したとおり、本発明の前記一般式（1）で表されるビスホスホニウム塩化合物は、新規な化合物であり、各種の有機リン化合物、特に、難燃剤、1，2-ビス（ホスフィノ）エタンを骨格とするビスホスフィン配位子を初めとするビスホスフィンタイプの配位子の製造原料として有用である。

また、本発明の製造方法によれば工業的に有利な方法で目的とする前記一般式（1）で表されるビスホスホニウム塩化合物を選択的に高収率で得ることができる。

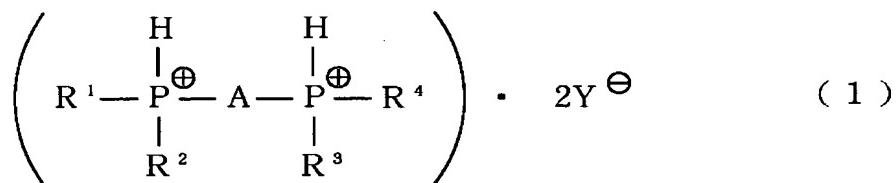
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 各種有機リン化合物の中間原料として有用な新規なビスホスホニウム塩化合物を提供する。

【解決手段】 下記一般式 (1)

【化1】



(式中、 R¹、 R²、 R³及びR⁴は、直鎖状又は分岐状のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基を示す。また、R¹とR²、R³とR⁴で環を形成していてもよく、R¹、R²、R³及びR⁴はそれぞれが同一の基でも異なる基であってもよい。Aはアルキレン基、Yはアニオンを示す。)

で表されるビスホスホニウム塩化合物。

【選択図】 なし

特願 2002-380251

出願人履歴情報

識別番号 [000230593]

1. 変更年月日 1998年 2月18日

[変更理由] 住所変更

住 所 東京都江東区亀戸9丁目11番1号

氏 名 日本化学工業株式会社